

ESRによる溶液中の銅(?)錯体の二量体の研究

著者	千喜良 誠
号	472
発行年	1975
URL	http://hdl.handle.net/10097/23984

氏名・（本籍）	ち き ら まこと 千喜良 誠
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 4 7 2 号
学位授与年月日	昭和 5 0 年 1 0 月 1 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 4 3 年 3 月 東北大学大学院理学研究科 （修士課程）化学専攻修了
学位論文題目	E S R による溶液中の銅(Ⅱ)錯体の二量体の研究
論文審査委員	（主査） 教 授 磯 部 太 郎 教 授 斎 藤 一 夫 教 授 池 上 雄 作 助 教 授 岩 泉 正 基

論文目次

第1章	序 論
第2章	三重項ESRスペクトル線形のシミュレーション
第3章	銅(Ⅱ)錯体の二量体の構造と三重項ESRスペクトル線形
第4章	溶液中の銅(Ⅱ)錯体の二量体におけるスピン交換相互作用
第5章	サリチルアルデヒドシッフ塩基銅(Ⅱ)錯体のトルエンおよびクロロホルム溶液中における単量体と二量体の平衡
第6章	ニトロ置換サリチルアルデヒドシッフ塩基銅(Ⅱ)錯体の三重項二量体の構造とスピン交換相互作用

- 第7章 メチルシクロヘキサン中の二座配位サリチルアルデヒドシッフ塩基銅(Ⅱ)錯体の二量体の構造とスピン交換相互作用
- 第8章 トルエン中の β -ジケトン類銅(Ⅱ)錯体の二量体の構造とスピン交換相互作用
- 第9章 N, N' -エチレンビス(サリチリデンイミナト)銅(Ⅱ)($\text{Cu}(\text{Salen})$)のクロホルム付加物($\text{Cu}(\text{Salen})\text{CHCl}_3$)結晶および $\text{Ni}(\text{Salen})$ 結晶中の $\text{Cu}(\text{Salen})$ の三重項二量体のESRスペクトル
- 第10章 総括

論文内容要旨

銅(Ⅱ)イオン($3d^9$, $S=\frac{1}{2}$)の錯体は多種多様な二核錯体あるいは二量体を形成する。これらの二核錯体あるいは二量体内のスピン交換相互作用の機構およびその機構と錯体の構造との関係についての研究は、一般により複雑な錯体間の磁気的な相互作用の機構を解明するための基礎的な知見を与えるものとして多くの興味を持たれてきた。一方、これらの二核錯体あるいは二量体は銅酵素あるいは銅たんぱくのモデル化合物として生化学的な立場からも多くの関心を持たれている。

これらの二核錯体あるいは二量体が結晶中にある場合はそれらの構造やスピン交換相互作用に関して比較的詳しい研究がなされているが、それらが溶液中に存在する場合については非常にわずかな知見しか得られていない。本研究は主として溶液中に存在する安定な平面銅(Ⅱ)錯体の二量体の構造、スピン交換相互作用、溶液中での二量体生成について、それらの二量体による三重項ESRスペクトルの解析を行うことによって詳しく検討したものである。

まず第2章においては、従来よりも一般的なスピンハミルトニアン、すなわち、 g テンソルと微細構造テンソルの主軸がずれている場合も考慮したスピンハミルトニアンを用い、点双極子近似のもとに三重項ESR遷移の共鳴磁場と遷移確率を計算し、銅(Ⅱ)錯体の三重項二量体が完全に乱雑に配向しているときのESRスペクトル線形を計算するための電子計算機プログラムを作成した。また、三重項二量体による $\Delta M=1$ スペクトルに観測される特徴的なピークの位置を“定常共鳴条件”から予想することにより、全ESR吸収線形のシミュレーションを行わなくともスピンハミルトニアンパラメーターのおおよその値を推定することが可能であることを示した。

第3章においては第2章で得られた結果に基づき、 g_{\parallel} 軸とCu-Cu軸とのなす角度 θ によって、完全に乱雑に配向している銅(Ⅱ)錯体の三重項ESRスペクトル線形がどのように変化するかを検討し、また、実際のスペクトルの各ピークの位置から定義される g 因子、微細構造分裂、超微細構造分裂に関するパラメーターとスピンハミルトニアンのパラメーターとの相関を検討した。上の結果に基づき、実際に N , N' -(d,l)-プロピレンビス(3-メチルサリチリデンイミナト)銅(Ⅱ)($Cu(3Me-Salpn)$)のトルエン溶液、ビス(N -サリチリデンメチルアミナト)銅(Ⅱ)($Cu(Me-Sal)$)のトルエン溶液、および(d,l)-タルタレート銅(Ⅱ)酸ナトリウム五水和物($Cu(dl-tart)$)の1:1(水-エチレングリコール)溶液を77Kで凍結させた試料で観測される三重項ESRスペクトルのシミュレーションを行い、溶液中と結晶中とは二量体の構造が著しく異なる場合があることを示した。

第4章においては $Cu(3Me-Salpn)$, $Cu(Me-Sal)$, および $Cu(dl-tart)$ の $\Delta M=2$ スペクトルの強度の温度依存性を新たに改良した挿入型液体ヘリウムデュワービンを用い

て1.57～4.2 Kの範囲で測定し、スピン交換相互作用エネルギー J をそれぞれ -1.8 cm^{-1} 、 -2.3 cm^{-1} 、および -1.2 cm^{-1} と決定した。この結果、強磁性的な J を示す $\text{Cu}(\text{MeSal})$ γ 型結晶中の二量体と比べてトルエン中の $\text{Cu}(\text{MeSal})$ あるいは $\text{Cu}(\text{3Me-Salpn})$ の二量体では銅(II)イオンとアピカル位の酸素原子との相互作用が著しく弱くなっていることが結論された。一方、 $\text{Cu}(\text{dl-tart})$ の銅(II)イオン間の距離は溶液中(3.8 \AA)では結晶中(2.99 \AA)より著しく増加しているにもかかわらず、 J の値は結晶中の値(-1.8 cm^{-1})とあまり変わらないことから、結晶中においてもスピン交換相互作用に対するd軌道の直接の重なりとの寄与は小さく、配位子を通した超交換相互作用によるスピン交換が行なわれていることを確認した。

第5章においては種々のサリチルアルデヒドシッフ塩基銅(II)錯体がトルエンおよびクロロホルム中で一部二量体を形成すること、また四座配位子錯体の ξ の値($\approx 15^\circ$)は二座配位子錯体のそれ($\approx 35^\circ$)に比べて著しく小さいことを示した。また溶液中における単量体と二量体との平衡定数、 K 、をそれぞれのESRスペクトルの強度比から見積り、 K の値はイミノ窒素原子上のアルキル基の種類およびサリチルアルデヒドシッフ塩基のフェニル環上の置換基の種類とその位置によって大きく変化することを明らかにした。これらの事実から、この種の銅(II)錯体が溶液中で二量化するときに単量体間に働く力は弱く、二量体形成はたがいに銅(II)イオンのアピカル位に配位子中の酸素原子が配位することによってのみおこるのではなく、錯体分子全体の双極子あるいは多極子間の相互作用や分散力が二量化に重要な役割を果たしていると推論した。

第6章においてはサリチルアルデヒドシッフ塩基のフェニル環の3あるいは5の位置をニトロ化すると錯体の溶解度が減少し、それに対応して四座配位子錯体ではニトロアルカンのような配位性溶媒中でも二量体が生成するようになること、またトルエン中のニトロ置換二座配位子錯体の二量体の ξ ($\approx 15^\circ$)は他の二座配位子錯体のそれ($\approx 35^\circ$)に比べて著しく減少し、逆にニトロエタン中のニトロ置換四座配位子錯体の ξ ($\approx 35^\circ$)はトルエン中の他の四座配位子錯体のそれ($\approx 15^\circ$)に比べて著しく増大していることを示した。さらにニトロ置換二座配位子錯体はそれ自身では二量体を形成しないビス(N -サリチリデンイソプロピルアミナト)銅(II)とトルエン中で1:1分子錯体を形成すること、しかしビス(N -サリチリデン ϵ -ブチルアミナト)銅(II)とはそのような1:1錯体を形成しないことを明らかにした。また二量体の濃度が十分でないために極低温領域でESRスペクトルの飽和がおきる場合は、試料溶液にビス(N -サリチリデン ϵ -ブチルアミナト)銅(II)を大過剰に加えることによりスピン格子緩和時間を短かくして飽和の影響をとり除けることを示した。

第7章においては、多くのビス(N -サリチリデンアルキルアミナト)銅(II)($\text{Cu}(\text{RSal})$)がメチルシクロヘキサン中で二量体を形成し、 R が n -プロピル基やイソプロピル基などのかさ高

いアルキル基でトルエン中では二量体がほとんど生成しない場合でもメチルシクロヘキサン中では大量に二量体が生成すること、また二量体の構造がRの種類によって変化し、とくにRがエチルおよび*n*-プロピル基の場合、二量体の構造はトルエン中とメチルシクロヘキサン中とでは著しく異なり、溶媒の性質のわずかな相異によっても二量体の構造が変化することを明らかにした。またこれらの二量体の J は $-1.1 \sim -4.5 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、いずれの場合も弱い反強磁性的なスピン交換相互作用であることを示した。

第8章においては、ビス(ベンゾイルアセトナト)銅(Ⅱ)のトルエン溶液中に二種類の二量体が共存していることを述べた。すなわち、この錯体ではA型($r = 3.75 \text{ \AA}$, $\xi = 35^\circ$)およびB型($r = 4.60 \text{ \AA}$, $\xi = 50^\circ$)が共存し、A型では二量化によって g_{\parallel} が増大し、逆に $2|A_{\parallel}|$ が減少していることから、この二量体では配位子中の酸素原子が銅(Ⅱ)イオンのアピカル位に弱く配位していると結論した。一方、B型では g_{\parallel} 、 $2|A_{\parallel}|$ の値が単量体の g_{\parallel} 、 $|A_{\parallel}|$ とほぼ等しく、また J の値(-0.3 cm^{-1})も非常に小さいことから、銅(Ⅱ)イオンのアピカル位には配位子の π 系が弱く配位していると結論した。またビス(エチルアセトアセタト)銅(Ⅱ)でも非常にわずかではあるが構造の異なる二量体($r \doteq 3.75 \text{ \AA}$, $\xi \doteq 35^\circ$, $J = -1.0 \text{ cm}^{-1}$)が共存している事を示した。

第9章においては N 、 N' -エチレンビス(サリチリデンイミナト)銅(Ⅱ)(Cu(Salen))のクロロホルム付加物(Cu(Salen)-CHCl₃)結晶中のCu(Salen)の J を $\Delta M = 2$ スペクトル強度の温度依存性から -4.1 cm^{-1} と決定し、クロロホルムを含まないCu(Salen)結晶中の二量体($J = 18 \text{ cm}^{-1}$)との比較から、 J が強磁性的になるためには配位子中の酸素原子がたがいに銅(Ⅱ)イオンのアピカル位に強く配位する必要があることを確認した。またCu(Salen)CHCl₃およびNi(Salen)結晶中のCu(Salen)の二量体による三重項ESRスペクトルのシミュレーションを行い、点双極子近似に基づいて見積られた r の値は実際の r より10~20%ほど大きく、その誤差は ξ が小さいほど大きくなることを示した。

以上に述べたように、本研究により、安定な平面銅(Ⅱ)錯体が溶液中で二量化するときに単量体間にはたらく力は弱く、またその力は非常に多くの種類の相互作用が複雑に重なり合った結果として生じているため、二量体の構造や J の値、あるいは二量体の生成しやすさなどが配位子や溶媒の性質のわずかな違いによって大きく変化することが明らかになった。とくに結晶中で強磁性的な J を示す二量体も、溶液中では非常に小さな反強磁性的な J しか示さず、それに対応して銅(Ⅱ)イオン間の距離が結晶中よりは伸びていることから、溶液中においては銅(Ⅱ)イオンのアピカル位に配位子中の酸素原子が配位して二量体を形成したとしても、その配位力は結晶中に比べて著しく弱まっていること、また逆に、二量体の J が強磁性的になるためにはアピカル位の配位がかなり強くなければならないことがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は銅(Ⅱ)イオンの錯体の二量体または二核錯体の乱雑に配向した凍結溶液の三重項状態の電子スピン共鳴(E SR)スペクトルにつき、単量体の g テンソルと2つの銅イオンを結ぶ方向とのなす角(ξ)をはじめて考慮したより一般的なスピンハミルトニアンを用い、点双極子近似のもとに、このスペクトルの解析法を開発し、実測のスペクトルの各ピークの位置から定義される g 、微細構造分裂、超微細構造分裂に関するパラメーターと、スピンハミルトニアンのパラメーターとの関連を詳しく検討した。

この結果を種々のサリチルアルデヒドシッフ塩基類および β -ジケトン類を配位子とする平面形銅(Ⅱ)錯体のトルエン、メチルシクロヘキサン、ニトロアルカンなどの溶液の凍結試料にみられる三重項二量体および d, l -タルタラト銅(Ⅱ)酸ナトリウム五水和物($\text{Cu}(d, l\text{-tart})$)の水-エチレングリコール溶液の凍結試料における三重項二核錯体のE SRスペクトルの解析に適用し、二量(核)体の構造を解明した。その結果、結晶中の二量(核)体に比べ一般に $\text{Cu}-\text{Cu}$ の距離は大きく ξ は小さくなっていることを見出した。

また $\Delta M=2$ のE SRスペクトルの強度変化を1.57~4.2 Kで測定し、従来実験的には決定されたことのない溶液内の二量(核)体に対するスピン交換エネルギー(J)を求めた。二量体においては、 J が結晶中で強磁性的であるのに凍結溶液では反強磁性的であり、また二核錯体 $\text{Cu}(d, l\text{-tart})$ の J は結晶でも凍結溶液でも反強磁性的であることがわかった。このことから、前述の構造についての解明と関連して、スピン交換の機構に関し興味ある知見を得た。

さらにE SRスペクトルから単量体と二量体との平衡定数を求め、配位子の置換基の影響などについて考察した。

以上のことから、これら銅錯体の溶液中での二量化は、配位子の酸素原子が銅イオンのアピカル位に配位することによってのみおこるのではなく、錯体分子の双極子あるいは多極子間の相互作用と分散力が影響をおよぼしていることが解明された。

これらのことは自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識とを有することを示している。よって千喜良誠提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。